



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Molecular Design for Thermo-Sensitive Behavior by Using Non-Covalent Bonds between Polymer and Small Molecules [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	雨森, 翔悟
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11470号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55725
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shogo_Amemori_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 雨森 翔悟

	主査	教授	喜多村 昇
審査担当者	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	伊藤 肇
	副査	教授	佐藤 敏文

学 位 論 文 題 名

Molecular Design for Thermo-sensitive Behavior by Using Non-Covalent Bonds between
Polymer and Small Molecules
(高分子と低分子間の非共有結合を利用した温度応答挙動のための分子設計)

近年、温度応答性高分子に関する研究が盛んに行われている。温度応答性高分子は加熱によって溶解が生じる UCST(Upper Critical Solution Temperature) 型と加熱によって沈殿が生じる LCST(Lower Critical Solution Temperature) 型の二つがあり、その特異な温度応答挙動を利用することでドラッグデリバリーシステムや温度応答性触媒など様々な応用が展開されている。これまでに様々な温度応答性高分子の開発に関する報告がなされている一方で、媒質に着目するとその報告例のほとんどが水溶液となっている。低極性有機溶媒中における LCST 型の温度応答性高分子の開発に関する研究例は特に少なく、その分子設計は困難とされてきた。

このような現況のもと本論文では、低極性有機溶媒中における温度応答性高分子の分子設計の指針の提供を目的としている。著者はこの目的を達成するために二つのアプローチを用いている。一つ目は高分子/低分子/有機溶媒の三成分系を用い、高分子と低分子間の非共有結合の熱による結合と解離を利用することで LCST 型の温度応答性の発現を検討している。二つ目は凝集性の高い高分子鎖に親油性イオン対を共重合により導入し、凝集部位間の引力と親油性イオン間の静電斥力のバランスを熱によって変化させることで温度応答性の発現を検討している。全五章のうち第一章においては、温度応答性高分子の分類と本研究の位置づけを明らかにしており、本研究の目的を達成するための分子設計について詳細にまとめられている。またその期待される学術的価値に関して述べられており、研究の新規性と独自性が示されている。

第二章では、高分子と低分子間の非共有結合として電荷移動相互作用を用い、三成分系とすることで LCST 型の温度応答性の発現に成功している。電荷移動錯体形成に伴う色調変化を利用し、高分子と低分子間の電荷移動相互作用と LCST 型の温度応答性の関係について定量的に評価することで、高分子と低分子間の相互作用が高分子の溶解性とその温度応答性に大きな影響を与えていることが示されている。本章の結果は電荷移動相互作用を利用した低極性有機溶媒中における LCST 型の温度応答性の最初の例であるとともに、高分子と低分子間の相互作用を利用した LCST 型の新しい設計指針を示したものである。

第三章では、高分子と低分子間の相互作用として水素結合を用い、三成分系とすることで LCST 型の温度応答性と UCST 型の温度応答性の発現を行っている。低分子の種類によって誘起される温度応答性が変化し、高分子と低分子間の水素結合の強さがその挙動に大きな影響を与えていることが明らかとされている。また、二種類の低分子を添加した四成分系とすることで、溶媒の沸点以下の温和な環境下、UCST 型と LCST 型の温度応答性の共発現に成功している。本章の結果は水素結合を利用した低極性有機溶媒中における LCST 型の温度応答性の最初の例であるとともに、多様な温度応答性の発現が可能であることが示されている。

第四章では、尿素官能基と親油性イオン対を有する高分子を合成し、UCST 型の温度応答性の発現を行っている。温度応答性の塩濃度依存性や誘電率依存性から、イオン解離した親油性イオン間の静電反発が高分子鎖の溶解性に大きな影響を与えていることを明らかにしている。低極性有機溶媒中における温度応答性高分子を開発する上で、凝集性の高い高分子と親油性イオン対の組み合わせという新しい分子設計を提供することに成功している。また親油性イオン対が高分子の溶解性を向上させる

有用な官能基となることが示されており、親油性イオン対を利用した難溶性高分子の可溶化への応用が期待される。

第五章では、本論文で焦点を当てた低極性有機溶媒中における温度応答性高分子の新しい分子設計について再度整理されている。本研究を通して、温度応答性高分子を分子設計する上で高分子と低分子間の非共有結合を利用すること、親油性イオン対の静電反発を利用することの有用性が実証されている。

これを要するに、著者は低極性有機溶媒中の温度応答性高分子の開発において新しい知見を得たものであり、高分子化学と超分子化学の融合と進展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。